

10/528368

PCT/JP03/11322

Rec'd PCT/PTO 18 MAR 2005

04.09.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 7日

REC'D 23 OCT 2003

出願番号
Application Number: 特願 2003-103237

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP 2003-103237]

出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

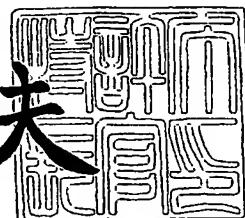
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-5038
【提出日】 平成15年 4月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 81/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-35
【氏名】 黒松 秀寿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-2-23
【氏名】 山根 友和

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市久貝 1-1-15
【氏名】 南村 清之

【特許出願人】

【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 武田 正利

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-275478
【出願日】 平成14年 9月20日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロトン伝導性高分子膜およびその製造方法、並びに、それらからなる固体高分子形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(C)のプロトン伝導性高分子膜であって、

(A) 室温でのプロトン伝導度 [S/cm]

(B) メタノール水溶液の濃度 [重量%]

(C) 室温での前記(B)のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 [(cm · 日) / μ mol]

前記プロトン伝導度(A)とメタノール遮断係数(C)の積 [(S · 日) / μ mol] が、(D) [(S · 日) / μ mol] 以上であるプロトン伝導性高分子膜。

[(B)、(D)は、表1参照]

【表1】

表 各重量%メタノール濃度における
プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積

| (B) メタノール水溶液 濃度/重量% | (D) プロトン伝導度 × メタノール遮断係数/ (S · 日 / μ mol) |
|------------------------|--|
| 5 | 7.0×10^{-4} |
| 10 | 3.5×10^{-4} |
| 24 | 2.0×10^{-4} |
| 64 | 4.5×10^{-5} |
| 100 | 3.0×10^{-5} |

【請求項2】 イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜。

【請求項3】 前記プロトン伝導性高分子膜が、スルホン酸基を含有する請求項1または2のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項4】 前記プロトン伝導性高分子膜が、炭化水素系高分子化合物からなる請求項1～3のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項5】 前記炭化水素系高分子化合物が、結晶性芳香族高分子化合物

からなる請求項4記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項6】 前記結晶性芳香族高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドである請求項5記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項7】 JIS K 7127に準じて測定される破断伸びが15%以上である請求項1～6のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項8】 室温におけるプロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1～7のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項9】 室温におけるプロトン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である請求項8記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項10】 64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール透過係数が、 $3,000 \mu \text{m o l/(cm \cdot 日)}$ 以下である請求項1～9のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜。

【請求項11】 下記(A)～(C)のプロトン伝導性高分子膜であって、

(A) 室温でのプロトン伝導度 [S/cm]

(B) メタノール水溶液の濃度 [重量%]

(C) 室温での前記(B)のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 [(cm · 日) / $\mu \text{m o l}]$

前記プロトン伝導度(A)とメタノール遮断係数(C)の積 [$(\text{S} \cdot \text{日}) / \mu \text{m o l}$] が、(D) [$(\text{S} \cdot \text{日}) / \mu \text{m o l}$] 以上であり、炭化水素系高分子からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによるプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

[(B)、(D)は、表2参照]

【表2】

表 各重量%メタノール濃度における
プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積

| (B)メタノール水溶液 濃度／重量% | (D)プロトン伝導度 × メタノール遮断係数／ (S・日／ μ mol) |
|-----------------------|--|
| 5 | 7.0×10^{-4} |
| 10 | 3.5×10^{-4} |
| 24 | 2.0×10^{-4} |
| 64 | 4.5×10^{-5} |
| 100 | 3.0×10^{-5} |

【請求項12】 結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによる、イオン交換容量が0.3ミリ当量／g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

【請求項13】 前記炭化水素系高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドである請求項11または12のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

【請求項14】 前記スルホン化剤が、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄トライエチルfosフェート、濃硫酸およびトリメチルシリルクロロサルフェートからなる群から選択される少なくとも1種である請求項11～13のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

【請求項15】 前記フィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させる請求項11～14のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

【請求項16】 前記溶媒が、炭素数3以上のハロゲン化物である請求項15記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

【請求項17】 前記溶媒が、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種である請求項15または16のいずれかに記載のプロトン伝導性高

分子膜の製造方法。

【請求項18】 前記溶媒が、1-クロロブタンである請求項15～17のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

【請求項19】 前記スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させる請求項11～14のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

【請求項20】 請求項1～10のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜からなる固体高分子形燃料電池。

【請求項21】 請求項1～10のいずれかに記載のプロトン伝導性高分子膜からなる直接メタノール形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プロトン伝導性高分子膜およびその製造方法、並びに、それらからなる固体高分子形燃料電池および直接メタノール形燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

プロトン伝導性高分子膜は、固体高分子形燃料電池、湿度センサー、ガスセンサー、エレクトロミック表示素子などの電気化学素子の主要な構成材料である。これら電気化学素子のなかでも、固体高分子形燃料電池は、将来の新エネルギー技術の柱の一つとして期待されている。高分子化合物からなるプロトン伝導性高分子膜を電解質膜として使用する固体高分子形燃料電池（PEFCまたはPEMFC）は、低温における作動、小型軽量化が可能などの特徴から、自動車などの移動体、家庭用コージェネレーションシステム、および民生用小型携帯機器などへの適用が検討されている。とくに、PEFCを搭載した燃料電池自動車は、エネルギー効率が高く、炭酸ガス排出量が少ないなどの特徴を有し、究極のエコロジーカーとして社会的な関心が高まっている。さらに、メタノールを燃料とする直接メタノール形燃料電池（DMFC）は、単純な構造と燃料供給やメン

テナンスの容易さ、さらには高エネルギー密度などの特徴を有し、リチウムイオン二次電池代替として、携帯電話やノート型パソコンなどの民生用小型携帯機器への応用が期待されている。

【0003】

プロトン伝導性高分子膜としては、1950年代に開発された、スチレン系の陽イオン交換膜がある。しかし、このスチレン系の陽イオン交換膜は、燃料電池動作環境下における安定性に乏しく、充分な寿命を有する燃料電池を製造するにはいたっていない。実用的な安定性を有するプロトン伝導性膜として、ナフィオン (Nafion, デュポン社の登録商標。以下同様) に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸膜が開発され、PEFCをはじめとする多くの電気化学素子への応用が提案されている。パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、高いプロトン伝導度を有し、耐酸性、耐酸化性などの化学的安定性に優れている。しかし、製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。さらに、民生用携帯機器に搭載される燃料電池の燃料として有望視されているメタノールなどの水素含有液体などの透過（クロスオーバーともいう）が大きく、いわゆる化学ショート反応が起こる。これにより、カソード電位が低下するだけでなく、燃料効率の低下が起こり、セル特性低下の主要因となっている。従って、このようなパーフルオロカーボンスルホン酸膜を直接メタノール形燃料電池の電解質膜として用いるには課題が多い。また、含フッ素化合物は合成時および廃棄時の環境への負荷が大きく、環境問題を考慮した燃料電池などの構成材料として必ずしも望ましいものではない。

【0004】

このような背景から、製造が容易で、より安価なプロトン伝導性高分子膜として、芳香族系高分子化合物のスルホン化物などからなる非パーフルオロカーボンスルホン酸型プロトン伝導性高分子膜が種々提案されている。その代表的なものとして、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（たとえば、特許文献1を参照のこと）、スルホン化ポリエーテルスルホン（たとえば、特許文献2を参照のこと）、スルホン化ポリスルホン（たとえば、特許文献3を参照のこと）、スルホン化ポリイミド（たとえば、特許文献4を参照のこと）などの耐熱芳香族高分子

のスルホン化物などが提案されている。また、安価で、機械的、化学的に安定とされるS E B S (スチレンー(エチレンーブチレン)ースチレン)のスルホン化体からなるプロトン伝導性高分子膜(特許文献5を参照のこと)が提案されている。これらのスルホン化炭化水素系高分子膜は製造が容易であり、かつ低コスト化が可能であるとされている。しかし、高いプロトン伝導度が要求されるP E F Cの電解質膜として使用するには、プロトン伝導度が不充分である。また、それを改善するために、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基の導入量を増やすと、機械的特性の低下(強度低下、伸び低下)や、水溶性になったり、膜の吸水率が上昇して著しく膨潤するなどハンドリング性が著しく損なわれる。また、小型携帯機器用燃料電池の燃料として有望なメタノールに対しても、これと同様の傾向を示し、その使用が制限される恐れがある。

【0005】

化学的・熱的安定性を有する炭化水素系高分子化合物のスルホン化物として、さらに、ポリフェニレンサルファイドをベースとしたプロトン伝導性物質が提案されている。しかしながら、ポリフェニレンサルファイドは実質的に溶媒不溶性であり、他の溶媒溶解性のプロトン伝導性物質と比較して、製膜性等の加工性が劣る。例えば、特許文献6には、ポリフェニレンサルファイドを発煙硫酸と反応させてスルホン化ポリフェニレンサルファイドを調製し、カチオン交換物質として使用する方法が開示されている。しかし、この物質は溶媒不溶性の架橋性ポリマーであることから、さらに加工して使用するのは困難である。また、特許文献7には、非プロトン性極性溶媒に可溶なスルホン化ポリフェニレンサルファイドが提案されている。これはポリフェニレンサルファイドを変性することにより、非プロトン性極性溶媒への溶解性を付与し、容易にフィルムに加工できるポリマーの調製方法が開示されている。しかし、ここに開示されている方法は、ポリフェニレンサルファイドの変性(スルホン化)、沈殿・乾燥による変性物の回収、非プロトン性極性溶媒溶液調製、製膜・溶媒除去、など種々の工程を経るものである。

【0006】

さらに、特許文献8には、スルホン化ポリフェニレンサルファイドなどのスル

ホン化芳香族系高分子膜の製造方法が開示されている。このスルホン化芳香族高分子膜の製造方法において、スルホン化剤としてクロロスルホン酸、溶媒としてジクロロメタンを使用することが記載されている。しかし、この製造方法で得られたスルホン化高分子膜も、高いプロトン伝導度を得るためにスルホン酸基などのプロトン伝導性置換基の導入量を増やすと、メタノールの透過が大きくなることが容易に想定される。このように、直接メタノール形燃料電池の電解質膜には、プロトン伝導度を低下させずにメタノール透過を抑制することが要求されているが、プロトン伝導度とメタノール遮断性がトレードオフの関係にあり、これらの特性を両立させることは困難である。

【0007】

また、このジクロロメタンなどの低炭素数のハロゲン化炭化水素は、その沸点が低いことから、スルホン化高分子膜を得るまでに、溶媒の揮発防止や揮発した溶媒の回収のためなどの付帯設備が必要になり、製造コストが大きくなることが容易に想定される。さらにこれらの溶媒は、高分子膜中の結晶相と非晶相への溶媒浸透性の差があまりなく、非晶相と同様に、結晶相へも容易に浸透していくこととなり、結晶相が残存したスルホン化高分子膜を得るのが困難となる。従って、得られたスルホン化高分子膜は結晶相が残存しにくくなり、メタノール遮断性、機械的強度、寸法安定性などが低下する恐れがある。

【0008】

【特許文献1】 特開平6-93114号公報

【0009】

【特許文献2】 特開平10-45913号公報

【0010】

【特許文献3】 特開平9-245818号公報

【0011】

【特許文献4】 特表2000-510511号公報

【0012】

【特許文献5】 特表平10-503788号公報

【0013】

【特許文献6】 米国特許第4, 110, 265号公報

【0014】

【特許文献7】 特表平11-510198号公報

【0015】

【特許文献8】 国際公開第02/062896号パンフレット

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題を鑑みてなされたものであり、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質膜として有用な、プロトン伝導度とメタノール遮断性が両立したプロトン伝導性高分子膜およびその製造方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明のプロトン伝導性高分子膜は、下記 (A) ~ (C) のプロトン伝導性高分子膜であって、

(A) 室温でのプロトン伝導度 [S/cm]

(B) メタノール水溶液の濃度 [重量%]

(C) 室温での前記 (B) のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 [(cm · 日) / μm o l]

前記プロトン伝導度 (A) とメタノール遮断係数 (C) の積 [(S · 日) / μm o l] が、 (D) [(S · 日) / μm o l] 以上であるものに関する。

[(B)、 (D) は、表3参照]

【0018】

【表3】

表 各重量%メタノール濃度における
プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積

| (B) メタノール水溶液 濃度／重量% | (D) プロトン伝導度 × メタノール遮断係数／ (S・日／ μ mol) |
|------------------------|---|
| 5 | 7.0×10^{-4} |
| 10 | 3.5×10^{-4} |
| 24 | 2.0×10^{-4} |
| 64 | 4.5×10^{-5} |
| 100 | 3.0×10^{-5} |

また、本発明は、イオン交換容量が0.3ミリ当量／g以上であり、かつ、結晶相を有するものに関する。

【0019】

前記プロトン伝導性高分子膜が、スルホン酸基を含有するものである。

【0020】

さらに、前記プロトン伝導性高分子膜が、炭化水素系高分子化合物からなるものが好ましく、さらに前記炭化水素系高分子膜が、結晶性芳香族高分子化合物からなることが好ましい。さらにより好ましくはポリフェニレンサルファイドである。

【0021】

前記プロトン伝導性高分子膜は、JIS K 7127に準じて測定される破断伸びが15%以上であることが好ましい。

【0022】

また、前記プロトン伝導性高分子膜の室温におけるプロトン伝導度が、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であり、より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である。

【0023】

前記スルホン酸基含有結晶性高分子膜は、64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール透過係数が、 $3,000 \mu\text{mol}/(\text{cm} \cdot \text{日})$ 以下であることが好ましい。

【0024】

本発明はまた、下記 (A) ~ (C) のプロトン伝導性高分子膜であって、

(A) 室温でのプロトン伝導度 [S/cm]

(B) メタノール水溶液の濃度 [重量%]

(C) 室温での前記 (B) のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 [(cm · 日) / μ mol]

前記プロトン伝導度 (A) とメタノール遮断係数 (C) の積 [(S · 日) / μ mol] が、 (D) [(S · 日) / μ mol] 以上であり、炭化水素系高分子からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによるプロトン伝導性高分子膜の製造方法に関する。

[(B) 、 (D) は、表 4 参照]

【0025】

【表 4】

表 各重量%メタノール濃度における
プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積

| (B) メタノール水溶液 濃度/重量% | (D) プロトン伝導度 × メタノール遮断係数/ (S · 日 / μ mol) |
|------------------------|--|
| 5 | 7.0×10^{-4} |
| 10 | 3.5×10^{-4} |
| 24 | 2.0×10^{-4} |
| 64 | 4.5×10^{-5} |
| 100 | 3.0×10^{-5} |

さらに、本発明は、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによる、イオン交換容量が 0.3 ミリ当量/g 以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜の製造方法に関する。

【0026】

前記炭化水素系高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドであることが好ましい。

【0027】

前記スルホン化剤が、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄

ートリエチルfosフェート、濃硫酸およびトリメチルシリルクロロサルフェートからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0028】

前記フィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させることが好ましい。

【0029】

前記溶媒が、炭素数3以上のハロゲン化物であることが好ましい。

【0030】

前記溶媒が、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましいさらに、1-クロロブタンであることが好ましい。

【0031】

前記スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させることが好ましい。

【0032】

本発明はまた、プロトン伝導性高分子膜からなる固体高分子形燃料電池に関する。

【0033】

本発明はまた、プロトン伝導性高分子膜からなる直接メタノール形燃料電池に関する。

【0034】

【発明の実施の形態】

本発明におけるプロトン伝導性高分子膜は、下記(A)～(C)のプロトン伝導性高分子膜であって、

(A) 室温でのプロトン伝導度 [S/cm]

(B) メタノール水溶液の濃度 [重量%]

(C) 室温での前記(B)のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 [(

c m · 日) / μ mol]

前記プロトン伝導度 (A) とメタノール遮断係数 (C) の積 [(S · 日) / μ mol] が、 (D) [(S · 日) / μ mol] 以上であることが好ましい。

[(B) 、 (D) は、表 5 参照]

【0035】

【表 5】

表 各重量%メタノール濃度における
プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積

| (B) メタノール水溶液 濃度 / 重量% | (D) プロトン伝導度 × メタノール遮断係数 / (S · 日 / μ mol) |
|--------------------------|---|
| 5 | 7.0×10^{-4} |
| 10 | 3.5×10^{-4} |
| 24 | 2.0×10^{-4} |
| 64 | 4.5×10^{-5} |
| 100 | 3.0×10^{-5} |

本発明におけるプロトン伝導度とは、膜中のプロトン (H⁺) の移動のし易さを示すものであり、公知の交流インピーダンス法により、プロトン伝導性高分子膜の膜抵抗を測定して、算出することができる。また、メタノール遮断係数は、プロトン伝導性高分子膜中のメタノール透過のし難さを示すものであり、公知の方法で、膜のメタノール透過係数を測定し、その逆数により、表すことができる。一例をあげると、膜透過実験装置を用いて、イオン交換水と目的とする濃度のメタノール水溶液をプロトン伝導性高分子膜で隔離する。所定時間経過後にイオン交換水側に透過したメタノール量をガスクロマトグラフで定量し、これからメタノール透過係数を求める。さらに、このメタノール透過係数の逆数をとり、メタノール遮断係数を算出することができる。これらのメタノール遮断係数算出のフロー チャートを図 1 に示す。

【0036】

ここでメタノール遮断係数は、使用するメタノール水溶液の濃度に依存して代わるため、実際に使用するメタノール水溶液の濃度において、所望の値を有することが必要である。

【0037】

本発明のプロトン伝導性高分子膜を、メタノール水溶液を燃料とする直接メタノール形燃料電池の電解質膜に使用して優れた発電特性を得るために、高いプロトン伝導度のみでなく、燃料であるメタノールの透過によるセル特性の低下を防ぐこと、すなわち高いメタノール遮断性が要求される。ここで、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、これらのプロトン伝導度とメタノール遮断係数の積が、特定の値以上であるため、プロトン伝導度が低すぎたり、メタノール透過が多すぎたりして、性能が低下することなく、直接メタノール形燃料電池の電解質膜として、優れた性能を発現することが可能である。

【0038】

例えば、本発明のプロトン伝導性高分子膜と、これと同等のプロトン伝導度であって、メタノール遮断性が低く、本発明の（D）を満たさない膜とを比較した場合、本発明の膜はメタノール透過による燃料ロスが少なくなるため、一定の発電特性を満たすのに必要なメタノール供給量が少なくてすむ。また、これに伴って、燃料タンクなどの付帯設備を低容量化することができ、直接メタノール形燃料電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を向上させることができる。さらに、透過したメタノールによる性能低下も抑制でき、好ましい。

【0039】

また、本発明のプロトン伝導性高分子膜と、これと同等のメタノール遮断性であって、プロトン伝導度が低く、本発明の（D）を満たさない膜とを比較した場合、同量のメタノールを供給した場合、本発明の膜はプロトン伝導度が優れるため、優れた発電特性を発現しうる。またこれに伴って、供給する燃料を減らすことも可能であり、上記と同様に、燃料タンクなどの付帯設備を低容量化することができ、直接メタノール形燃料電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を向上させることができ、好ましい。

【0040】

また、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、イオン交換容量が0.3ミリ当量／g以上であり、かつ、結晶相を有することが好ましい。このプロトン伝導性高分子膜は、例えば、プロトン伝導性置換基としてスルホン酸基を含有する場合に

は、結晶性高分子化合物の主に非晶相に所定量のスルホン酸基を有し、膜形状に加工された形態において、前記結晶性高分子化合物に由来する結晶相が残存している状態のものを指す。イオン交換容量が前記範囲よりも低い場合、プロトン伝導性高分子膜のプロトン伝導度が低くなる恐れがある。本発明のプロトン伝導性高分子膜が、結晶相を有するかどうかは、公知の結晶化度の測定方法を使用することができる。たとえば、非容法（密度法）、X線回折、赤外吸収スペクトル法、核磁気共鳴法（NMR）、熱量測定法などを使用できる。本発明においては、X線回折において、結晶性ピークが確認できるものであればよい。また、示差走査熱量測定（DSC）や示差熱分析（DTA）で測定可能な融解吸熱量や再結晶発熱量から、結晶化度を測定し、結晶相の有無を確認してもよい。たとえば、厚さ50～150μm程度のプロトン伝導性高分子膜のX線回折において、使用した結晶性高分子化合物の結晶相に由来するピークの半値幅が、 $2\theta < 3$ 度の範囲程度のシャープなピークを有するものであればよい。

【0041】

本発明のプロトン伝導性高分子膜の結晶化度はとくに限定されないが、好ましくは、結晶性高分子膜を構成する結晶性炭化水素系高分子化合物固有の飽和結晶化度の0.2倍以上であり、より好ましくは飽和結晶化度の0.5倍以上である。この結晶化度が飽和結晶化度の0.2倍未満であると、プロトン伝導性高分子膜の特性、とりわけ、引張伸びに代表される機械的特性や、メタノール遮断性が所望の値よりも低下する恐れがある。たとえば、ポリフェニレンサルファイドの場合、飽和結晶化度は60%である。他の結晶性高分子化合物についても、公知の文献などに記載の値を参照することができる。

【0042】

本発明のプロトン伝導性高分子膜は、プロトンを伝導可能な、置換基および/または物質が膜中に含まれることが必須である。プロトンを伝導可能な置換基としては、前述のスルホン酸基以外にも、リン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられる。これらのなかでも、置換基の導入の容易さや得られた膜のプロトン伝導度に代表される特性を考慮すると、スルホン酸基および/またはスルホン酸基を含む置換基であることが好ましい。

【0043】

本発明においてスルホン酸基とは、下記式（1）で表わされるスルホン酸基や下記一般式（2）で表わされるスルホン酸基を含む置換基をいう。

【0044】



[式中、Rはアルキレン、ハロゲン化アルキレン、アリーレン、ハロゲン化アリーレンからなる群から選択される少なくとも1種の結合単位からなる2価の有機基、またはエーテル結合を含んでいてもよい]

また、プロトンを伝導可能な物質としては、硫酸やリン酸などの強酸性溶液、酸化タンゲステン水和物 ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、酸化モリブデン水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)などの無機酸化物、タンゲストリン酸、モリブドリン酸などの無機固体酸が挙げられる。

【0045】

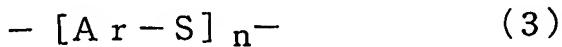
本発明のプロトン伝導性高分子化合物は、メタノール遮断性などを考慮すると、炭化水素系高分子からなることが好ましい。炭化水素系高分子化合物としては、例えば、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアリールエーテルスルホン、ポリ（アリルフェニルエーテル）、ポリエチレンオキシド、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ（ジフェニルシロキサン）、ポリ（ジフェニルfosファゼン）、ポリスルホン、ポリパラフェニレン、ポリビニルアルコール、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）、ポリ（フェニルメチルシロキサン）、ポリ（フェニルメチルfosファゼン）、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフイドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリスチレン、スチレン（エチレン-1,4-スチレン）スチレン共重合体、スチレン（ポリイソブチレン）-1,4-スチレン共重合体、ポリ1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン、ポリアリーレンエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、シアン酸エステル樹脂、ポリエチ

ン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリルなどが例示できる。中でも、スルホン酸基および／またはスルホン酸基を含む置換基の導入のし易さ、得られた膜のプロトン伝導度、機械的特性、化学的安定性などの特性を考慮した場合、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリアリールエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、シアン酸エステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリルからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。さらに、本発明においては、スルホン酸基および／またはスルホン酸基を含む置換基の導入の容易さ、得られた膜のプロトン伝導度、機械的特性、化学的安定性、水素、メタノールなどの燃料遮断性、酸素、空気などの酸化剤遮断性などの特性を考慮した場合、炭化水素系高分子化合物が、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶性芳香族高分子化合物であることが好ましい。さらに、高いプロトン伝導度、優れた機械的特性、高いメタノール遮断性を有することから、ポリフェニレンサルファイドであることがより好ましい。

【0046】

本発明のポリフェニレンサルファイドは、具体的には、下記式（3）で表される繰り返し構造単位からなる。

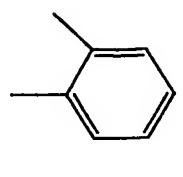
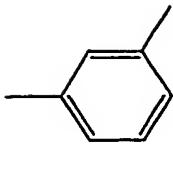
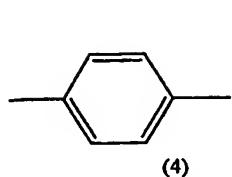
【0047】



[式中、 A_r は下記式（4）～（6）で表される2価の芳香族単位、 n は1以上
の整数]

【0048】

【化1】



また前記ポリフェニレンサルファイドのArの一部に、必要に応じて以下の構造単位を含有してもよい。

- (1) 芳香族単位の水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、アルコキシル基、ニトロ基およびハロゲン基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換されたもの。
- (2) 3官能フェニルフルフィド単位。
- (3) 架橋または分岐単位。

【0049】

本発明のプロトン伝導性高分子膜は、JIS K 7127に準じて測定した破断伸びが15%以上であることが好ましい。より好ましくは20%以上であり、さらに好ましくは25%以上である。破断伸びが15%よりも小さいと、たとえば、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、燃料や酸化剤に含まれる水や反応で生成する水を吸収し、膜が膨潤して寸法変形した場合に充分に追従できなくなり、破壊する恐れがある。プロトン伝導性高分子膜の破断伸びを前記範囲に設定するには、プロトン伝導性高分子膜の構成成分である炭化水素系高分子化合物や結晶性芳香族高分子化合物の種類、所望のプロトン伝導度を発現させるために必要なイオン交換容量、などを考慮して適宜設定する必要がある。基本的には、イオン交換容量が高くなるほど破断伸びは低下する傾向を生じるため、所望のプロトン伝導度と破断伸びを満たすように、イオン交換容量を適正化したプロトン伝導性高分子膜を製造する必要がある。

【0050】

本発明のプロトン伝導性高分子膜のイオン交換容量は、好ましくは0.3ミリ

当量／g以上であり、より好ましくは0.5ミリ当量／g以上であり、さらに好ましくは1.0ミリ当量／g以上である。イオン交換容量が、0.3ミリ当量／gよりも低い場合には、所望のプロトン伝導度を発現しない恐れがあり、好ましくない。

【0051】

本発明のプロトン伝導性高分子膜の、室温におけるプロトン伝導度は、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であり、より好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である。プロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ よりも低い場合には、本発明のプロトン伝導性高分子膜を固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、充分な発電特性を示さない恐れがある。プロトン伝導性高分子膜のプロトン伝導度を前記範囲に設定するには、プロトン伝導性高分子膜の構成成分である炭化水素系高分子化合物や結晶性芳香族高分子化合物の種類などを考慮して、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基やプロトン伝導性物質の導入量を制御すればよい。

【0052】

本発明のプロトン伝導性高分子膜のメタノール透過係数は、メタノール濃度で規格化していないため、測定に使用するメタノール水溶液濃度によって異なる。6.4重量%のメタノール水溶液を使用した場合には、好ましくは $3,000 \mu\text{m} \cdot \text{ol} / (\text{cm} \cdot \text{日})$ 以下、より好ましくは $2,000 \mu\text{m} \cdot \text{ol} / (\text{cm} \cdot \text{日})$ 以下、さらに好ましくは $1,000 \mu\text{m} \cdot \text{ol} / (\text{cm} \cdot \text{日})$ 以下である。このメタノール透過係数が、 $3,000 \mu\text{m} \cdot \text{ol} / (\text{cm} \cdot \text{日})$ を超えると、前述したように直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、膜中のメタノール透過に起因して生じる、性能低下や膜の劣化が起りやすくなる傾向がある。プロトン伝導性高分子膜のメタノール透過係数を前記範囲に設定するには、プロトン伝導性高分子膜の構成成分である炭化水素系高分子化合物や結晶性芳香族高分子化合物の種類、所望のプロトン伝導度を発現させるために必要なイオン交換容量、などを考慮して適宜設定する必要がある。基本的には、イオン交換容量が高くなるほどメタノール透過係数も大きくなる傾向を生じるため、所望のプロトン伝導度とメタノール透過係数を満たすように、スルホン酸基などのプロトン

伝導性置換基やプロトン伝導性物質の導入量を制御すればよい。

【0053】

本発明のプロトン伝導性高分子膜の厚みは、用途に応じて任意の厚みが選択可能である。膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、実用的な機械的強度を有する範囲で、固体高分子形燃料電池の電解質膜に使用する場合には、燃料および酸化剤の遮断性を有する範囲で、それぞれ薄いほどよい。電解質膜としての特性は、イオン交換容量やプロトン伝導度が同等であれば、厚みが薄くなるほど、膜としての抵抗値が低くなる。したがって、膜の厚みは、好ましくは5～200μmであり、より好ましくは20～150μmである。この厚みが、5μmより薄い場合は、使用時にピンホールの発生や膜割れが生じやすくなる傾向がある。また、固体高分子形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、燃料や酸化剤の遮断性が不充分となり、性能低下の要因となる傾向がある。さらに直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合には、メタノール遮断性が不充分となり、メタノール透過による性能低下の要因となる傾向がある。一方、200μmを超える場合は、プロトン伝導性高分子膜の抵抗が大きくなり、性能低下の要因となる傾向がある。

【0054】

つぎに、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法について説明する。

【0055】

本発明は、下記 (A)～(C) のプロトン伝導性高分子膜であって、

- (A) 室温でのプロトン伝導度 [S/cm]
- (B) メタノール水溶液の濃度 [重量%]
- (C) 室温での前記 (B) のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 [(cm · 日) / μm · 1]

前記プロトン伝導度 (A) とメタノール遮断係数 (C) の積 [(S · 日) / μm · 1] が、(D) [(S · 日) / μm · 1] 以上であり、炭化水素系高分子からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させるプロトン伝導性高分子膜の製造方法であることが好ましい。

[(B)、(D) は、表6参照]

【0056】

【表6】

表 各重量%メタノール濃度における
プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積

| (B)メタノール水溶液 濃度／重量% | (D)プロトン伝導度× メタノール遮断係数／ (S・日／ μ mol) |
|-----------------------|---|
| 5 | 7.0×10^{-4} |
| 10 | 3.5×10^{-4} |
| 24 | 2.0×10^{-4} |
| 64 | 4.5×10^{-5} |
| 100 | 3.0×10^{-5} |

また、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによる、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜の製造方法であることが好ましい。ここで、非晶相へのスルホン酸基の導入は、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムの結晶相にスルホン酸基がまったく導入されないとということではなく、スルホン酸基の導入後において、フィルム中に結晶相が残存していることを意味するものである。

【0057】

本発明において、前記炭化水素系高分子化合物や結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムの厚さは、用途に応じて任意の厚さを選択することが可能である。均一にフィルム内部までスルホン酸基を導入することや、プロトン伝導性高分子膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、フィルム厚みは薄い程良い。一方、メタノール遮断性やハンドリング性を考慮すると、フィルム厚みは薄すぎると好ましくない。これらを考慮すると、フィルムの厚みは、1.2～350 μ mであるのが好ましい。前記フィルムの厚さが1.2 μ mより薄いと、製造が困難であるとともに、加工時にシワになったり、破損が生じるなどハンドリング性がわるくなる傾向があり、350 μ mをこえると、内部まで均一にスルホン化するのが困難になるとともに、得られたプロトン伝導性高分子膜の内部抵抗も大きくなり、プロトン伝導度が低下する恐れがある。

【0058】

スルホン化剤としては、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄-トリエチルフォスフェート、濃硫酸、トリメチルシリルクロロサルフェートなどの公知のスルホン化剤を使用することが好ましい。工業的入手の容易さやスルホン酸基の導入の容易さや得られるプロトン伝導性高分子膜の特性を考慮すると、これらのスルホン化剤の使用が好ましい。とくに本発明においては、スルホン酸基の導入の容易さや得られた膜の特性、工業的入手の容易さなどから、クロロスルホン酸を使用するのがより好ましい。

【0059】

また、反応系を適正化することによって、フリーデルークラフツ反応にしたがって、塩化アルミニウムなどの触媒存在下で、プロパンサルトンや1, 4-ブタンサルトンなどの環状含硫黄化合物と炭化水素系高分子化合物中の芳香族単位を接触させて、スルホプロピル基やスルホブチル基などのスルホン酸基を含む置換基を導入する方法なども使用することができる。

【0060】

さらに、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、前記高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させて製造することが好ましい。本発明においては、炭素数3以上のハロゲン化物を使用するのが好ましい。これらは、炭化水素系化合物のスルホン化時に一般的に使用されている、ジクロロメタンや1, 2-ジクロロエタンなどの炭素数2以下のハロゲン化物を使用するのと比較して、沸点が高く、揮発しにくいため、溶媒の揮発防止や揮発した溶媒の回収のためなどの付帯設備が必要とならず、付帯設備に係る製造コストを低減することが可能となる。また、得られたプロトン伝導性高分子膜のメタノール遮断性が低下しにくくなり、高いプロトン伝導度と高いメタノール遮断性が両立したプロトン伝導性高分子膜を得ることができる。特に、ポリフェニレンサルファイドなどの結晶性高分子化合物からなるフィルムを使用した場合には、結晶性高分子化合物における結晶相と非晶相への溶媒浸透性の差、すなわち、結晶相への溶媒の浸透しにくさを利用して、非晶相に、ある程度選択的にスルホン酸基を導入することが可能となる。従って、得られるプロトン伝導性高分子膜に結晶相が残存

し易くなり、優れたメタノール遮断性や機械的特性が発現させることができ、好ましい。

【0061】

本発明に使用可能な炭素数3以上のハロゲン化物としては、たとえば、炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用する場合には、従来から使用されているジクロロメタンや1, 2-ジクロロエタンなどの低炭素数のハロゲン化炭化水素の代わりに、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-ヨードプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-ヨードブタン、2-ヨードブタン、1-ヨード-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-ヨードペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、1-ヨードヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン、ヨードシクロヘキサンなどが例示できる。特に使用する溶媒の扱いやすさ、得られるプロトン伝導性高分子膜の特性を考慮すると、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。更に工業的な入手のし易さから1-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、クロロシクロヘキサンから選択される少なくとも1種であることが好ましい。前記溶媒のなかでも、工業的入手の容易さや得られるプロトン伝導性高分子膜の特性などの点から、1-クロロブタンが好ましい。

【0062】

スルホン化剤の使用量としては、炭化水素系高分子化合物中の芳香族単位に対して、0.5～3.0当量、さらには0.5～1.5当量であるのが好ましい。スルホン化剤の使用量が、0.5当量よりも少ない場合には、スルホン酸基の導入量が少なくなり、得られるプロトン伝導高分子膜の特性が不充分となる傾向がある

。一方、30当量を超える場合には、高分子フィルムが化学的に劣化し、得られるプロトン伝導性高分子膜の機械的強度が低下し、ハンドリングが困難となり、スルホン酸基の導入量が多くなりすぎて、メタノール遮断性が低下するなど、かえってプロトン伝導性高分子膜の実用的な特性が損なわれる傾向がある。

【0063】

溶媒中のスルホン化剤の濃度は、スルホン酸基の目標とする導入量や反応条件（温度・時間）を勘案して適宜設定すればよい。具体的には、0.1～10重量%であることが好ましく、より好ましい範囲は、0.2～5重量%である。0.1重量%より低いとスルホン化剤と高分子化合物中の芳香族単位とが接触しにくくなり、所望のスルホン酸基が導入できなかったり、導入するのに時間がかかりすぎたりする傾向がある。一方、10重量%をこえるとスルホン酸基の導入が不均一となったり、得られたプロトン伝導性高分子膜の機械的特性が損なわれる傾向がある。

【0064】

また、接触させる際の反応温度、反応時間についてはとくに限定はないが、0～100℃、さらには10～30℃、0.5時間以上、さらには2～100時間の範囲で設定するのが好ましい。反応温度が、0℃より低い場合は、設備上冷却等の措置が必要になるとともに、反応に必要以上の時間がかかる傾向があり、100℃をこえると反応が過度に進行したり、副反応を生じたりして、膜の特性を低下させる傾向がある。また、反応時間が、0.5時間より短い場合は、スルホン化剤と高分子化合物中の芳香族単位との接触が不充分となり、所望のスルホン酸基が導入しにくくなる傾向があり、反応時間が100時間をこえる場合は、生産性が著しく低下する傾向を示すとともに、膜特性の大きな向上は期待できなくなる傾向がある。実際には、使用するスルホン化剤や溶媒などの反応系、目標とする生産量などを考慮して、所望の特性を有するプロトン伝導性高分子膜を効率的に製造することができるよう設定すればよい。

【0065】

さらに具体的な事例をあげて説明すると、炭化水素系高分子化合物としてポリフェニレンサルファイドフィルム、スルホン化剤としてクロロスルホン酸、溶媒

として1-クロロプロタンを使用する場合には、クロロスルホン酸の添加量がポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して1.5当量以上、1-クロロプロタン溶液中のクロロスルホン酸濃度が、0.3重量%以上、反応温度が20℃以上、反応時間が5時間以上、の条件で、所望のイオン交換容量を有するポリフェニレンサルファイドからなるプロトン伝導性高分子膜を調製することができる。

このとき、所定量・所定濃度のクロロスルホン酸／1-クロロプロタン溶液を調製し、それにポリフェニレンサルファイドフィルムを浸漬させることにより、ポリフェニレンサルファイドフィルム中の芳香族単位中の水素原子と $-SO_2C_1$ 基が置換される。さらにこれを水と接触させることにより、 $-SO_2C_1$ 基が加水分解され、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）になるとともに、残存する1-クロロプロタンやクロロスルホン酸が除去され、スルホン酸基含有ポリフェニレンサルファイドが得られる。

【0066】

また、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させて製造することもできる。

【0067】

本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、連続的に実施してもよい。すなわち、被処理物である炭化水素系高分子化合物からなるフィルムを連続的にスルホン化剤との反応槽に供給し、さらに必要に応じて、洗浄工程や乾燥工程を連続的に実施してもよい。この方法によって、プロトン伝導性高分子膜の生産性が向上する。

【0068】

また、高分子フィルムを反応槽内でスルホン化剤と接触させることによって、フィルム（膜）形状のままスルホン酸基を導入することができる。したがって、従来の均一反応系でスルホン化高分子を合成した後、膜形状に加工する方法と比較して、反応物の回収・精製・乾燥などの工程、溶媒へのスルホン化高分子の溶解や支持体への塗布、溶媒除去などの工程が省略できるため好ましい。さらに、フィルムを連続供給するため、その生産性は著しく向上する。

【0069】

また、反応槽に浸漬したフィルムに付着および／または包含されたスルホン化剤を除去・洗浄することを連続的に実施することにより、スルホン化剤による周辺機器の腐食の防止やフィルムのハンドリング性が改善する。除去・洗浄の条件は、使用するスルホン化剤や炭化水素系高分子化合物の種類を考慮して適宜設定すればよいが、水洗により、残存したスルホン化剤を不活性化したり、アルカリを使用して中和処理してもよい。

【0070】

さらに、得られたプロトン伝導性高分子膜を連続して乾燥することによって、プロトン伝導性高分子膜を実際に使用可能な形態で回収することができる。乾燥条件は、使用する高分子フィルムの種類や得られるプロトン伝導性高分子膜の特性を考慮して適宜設定すればよい。スルホン酸基が強い親水性を示すため、洗浄過程において、含水して著しく膨潤している恐れがある。そのため、乾燥時に収縮し、皺や脹れなどの凹凸が生じる恐れがある。したがって、乾燥時にはプロトン伝導性高分子膜の面方向に適度なテンションをかけて乾燥することが好ましい。また、急激な乾燥を抑制するため、湿度の調節下で徐々に乾燥してもよい。

【0071】

使用するスルホン化剤やスルホン化の反応条件によっては、例えば、炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した場合、高分子フィルム中のスルフィド単位（-S-）がスルホキシド単位（-SO-）やスルホン単位（-SO₂-）に酸化されたり、また、スルホキシド単位（-SO-）がスルホン単位（-SO₂-）に酸化されたり、また、フェニレン単位の水素が-CIなどの置換基で置換される副反応が生じる可能性がある。しかし、得られたプロトン伝導性高分子膜の特性を著しく低下させるものでなければ、前記副反応の結果生じた構造単位が含まれていても構わない。

【0072】

前記のように本発明の製造方法により製造されるプロトン伝導性高分子膜を製造する際に、その高分子膜に、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、表面活性剤などの添加剤を適量含有させてもよい。

【0073】

また、前記方法で製造したプロトン伝導性高分子膜の特性をさらに向上させるために、電子線、 γ 線、イオンビーム等の放射線を照射させることが好ましい。

【0074】

つぎに、本発明のプロトン伝導性高分子膜を使用した固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）について、一例として、図面を引用して説明する。

【0075】

図2は、本発明のプロトン伝導性高分子膜を使用した固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）の要部断面図である。

【0076】

これは、プロトン伝導性高分子膜1と、1の膜に接触する触媒担持ガス拡散電極2、セパレーター4に形成された燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込む流路3、の構成よりなるものである。

【0077】

プロトン伝導性高分子膜1に、触媒担持ガス拡散電極2を接合する方法は、従来検討されている、パーフルオロカーボンスルホン酸膜からなるプロトン伝導性高分子膜や炭化水素系高分子化合物からなるプロトン伝導性高分子膜（例えば、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリサルホン、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリフェニレンサルファイドなど）で行われる公知の方法が適用可能である。

【0078】

具体的には、市販のガス拡散電極（米国E-T-E-K社製、など）を用いる方法が例示できるが、これに限定されるものではない。

【0079】

実際の方法としては、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子のアルコール溶液（アルドリッヂ社製ナフィオン溶液など）や本発明のプロトン伝導性高分子膜を構成するプロトン伝導性高分子化合物、あるいは、公知のプロトン伝導性高分子化合物（例えば、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリサルホン、スルホン化ポリイミド、スルホン化

ポリフェニレンサルファイドなど)の有機溶媒溶液などをバインダーとして、本発明のプロトン伝導性高分子膜1の両面に、触媒担持ガス拡散電極2の触媒層側の面を合わせ、ホットプレス機やロールプレス機などのプレス機を使用して、一般的には120～250℃程度のプレス温度で接合できる。また必要に応じて、バインダーを使用しなくても構わない。さらに、下記に示すような材料を使用して触媒担持ガス拡散電極2を調製し、プロトン伝導性高分子膜1に接合させて使用しても構わない。

【0080】

ここで、触媒担持ガス拡散電極2を調製するのに使用する材料としては、触媒として燃料の酸化反応および酸素の還元反応を促進する、白金、ルテニウムなどの金属あるいはそれらの合金、触媒の担体・導電材として、微粒子の炭素材料(例えば、カーボンナノホーン、フラーレン、活性炭、カーボンナノチューブなど)などの導電性物質など、結着剤として、撥水性を有する含フッ素樹脂など、必要に応じて、上記材料の支持体として、カーボンクロスやカーボンペーパーなど、更に、含浸・被覆材として、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子が例示できるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0081】

上記のような方法で得られたプロトン伝導性高分子膜1と、触媒担持ガス拡散電極2の接合体を、燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込む流路3が形成された一対のグラファイト製などのガスセパレーター4などの間に挿入することにより、本発明のプロトン伝導性高分子膜からなる固体高分子形燃料電池(直接メタノール形燃料電池)が得られる。この固体高分子形燃料電池(直接メタノール形燃料電池)において、プロトン伝導性高分子膜1の両面に、燃料ガスまたは液体として、水素を主たる成分とするガスやメタノールを主たる成分とするガスまたは液体を一方の流路3に供給し、酸化剤として、酸素を含むガス(酸素あるいは空気)をもう一方の流路3にそれぞれ供給することにより、該固体高分子形燃料電池は作動する。このとき燃料としてメタノールを使用する場合には、直接メタノール形燃料電池となる。

【0082】

本発明の固体高分子形燃料電池を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成し、使用することや、それらを組み込んだ燃料電池システムとすることもできる。

【0083】

さらに、本発明のプロトン伝導性高分子膜を使用した直接メタノール形燃料電池について、一例として、図面を引用して説明する。

【0084】

図3は、本発明のプロトン伝導性高分子膜からなる直接メタノール形燃料電池の要部断面図である。これは、プロトン伝導性高分子膜1と、1の膜の両側には触媒担持電極6が接合され、膜一電極接合体が構成される。この膜一電極接合体は、燃料（メタノールあるいはメタノール水溶液）を充填および供給する機能を有する燃料（メタノールあるいはメタノール水溶液）タンク7の両側に必要数が平面状に配置される。さらにその外側には、酸化剤流路9が形成された支持体8が配置され、これらに狭持されることによって、直接メタノール形燃料電池のセル、スタックが構成される。

【0085】

前記の例以外にも、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、特開2001-313046号公報、特開2001-313047号公報、特開2001-93551号公報、特開2001-93558号公報、特開2001-93561号公報、特開2001-102069号公報、特開2001-102070号公報、特開2001-283888号公報、特開2000-268835号公報、特開2000-268836号公報、特開2001-283892号公報などで公知になっている直接メタノール形燃料電池の電解質膜として、使用可能である。

【0086】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

【0087】

(実施例1)

炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した。

【0088】

900mLのマヨネーズ瓶に、1-クロロプロタン671g、クロロスルホン酸4.51gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。ポリフェニレンサルファイドフィルム（東レ株式会社製、商品名：トレリナ、膜厚：50μm）を2.09g秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬し、室温で20時間、放置した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量）。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0089】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（80mm×80mm、厚み：55μm）を得た。

【0090】

このプロトン伝導性高分子膜の各種特性を下記方法で測定した。

【0091】

(イオン交換容量の測定方法)

プロトン伝導性高分子膜（約10mm×40mm、厚み：任意）を塩化ナトリウム飽和水溶液に浸漬し、ウォーターバス中で60℃、3時間反応させる。室温まで冷却した後、サンプルをイオン交換水で充分に洗浄し、フェノールフタレン溶液を指示薬として、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、イオン交換容量を算出した。

【0092】

(プロトン伝導度)

イオン交換水中に保管したプロトン伝導性高分子膜（約10mm×40mm、厚み：任意）を取り出し、試験体表面の水をろ紙で拭き取る。電極間距離30m

mで白金電極間に試験体を装着し、これを2極非密閉系のテフロン（登録商標）製のセルに設置した後、室温下で電圧0.2Vの条件で、交流インピーダンス法（周波数：42Hz～5MHz）により、膜抵抗を測定し、プロトン伝導度を算出した。

【0093】

（引張強度および破断伸びの測定）

JIS K 7127の方法に準じて、プロトン伝導性高分子膜（幅：約10mm、厚み：任意）の引張強度および破断伸びを測定した。測定はチャック間距離30mm、引張速度：20mm/分で、n=5で実施した。破断伸びについては、平均値と最大値を記録した。

【0094】

（メタノール遮断性）

ビードレックス社製膜透過実験装置を使用して、イオン交換水と所定濃度のメタノール水溶液をプロトン伝導性高分子膜で隔離し、所定時間経過後にイオン交換水側に透過したメタノール量をガスクロマトグラフで定量した。これからメタノール透過速度を算出後、メタノール透過係数およびメタノール遮断係数を求めた。メタノール透過係数およびメタノール遮断係数は、以下の数式1及び数式2にしたがって算出した。

【0095】

【数1】

メタノール透過係数 ($\mu\text{m}\cdot\text{l}/(\text{cm}\cdot\text{日})$)

$$= \text{メタノール透過量 } (\mu\text{m}\cdot\text{l}) \times \text{膜厚 } (\text{cm}) / (\text{膜面積 } (\text{cm}^2) \times \text{透過時間 } (\text{日})) \quad (\text{数式1})$$

【0096】

【数2】

メタノール遮断係数 ($(\text{cm}\cdot\text{日})/\mu\text{m}\cdot\text{l}$)

$$= 1 / (\text{メタノール透過係数 } (\mu\text{m}\cdot\text{l}/(\text{cm}\cdot\text{日}))) \quad (\text{数式2})$$

（X線回折）

（株）島津製作所製X線回折装置を使用して、使用X線がCu·K α 線、X線

強度が30kV、100mA、角度域が $2\theta = 5 \sim 50^\circ$ 、走査速度が $2^\circ/\text{分}$ の条件で、膜形状のプロトン伝導性高分子膜のX線回折測定を実施した。

【0097】

(結晶性)

前記X線回折測定により得られたチャートを用いて、以下の基準によって結晶性の有無を確認した。

○：X線回折測定によりシャープなピークが確認できる。

×：X線回折測定によりシャープなピークが確認できない。

【0098】

(寸法安定性)

プロトン伝導性高分子膜（約40mm×10mm、厚み：任意）の中央部分に約20mm間隔の測定点をマーキングした。その試験体を、イオン交換水または64重量%メタノール水溶液中に2時間浸漬した。その後、測定点間の距離を測定し、寸法変化率を算出した。

【0099】

この膜の特性評価の結果を表7、図4に示す。

【0100】

(実施例2)

クロロスルホン酸量を7.00g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを2.07gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して3当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80mm×80mm、厚み：69μm）は、膜形状を維持していた。

【0101】

この膜の特性評価の結果を表7、図5に示す。

【0102】

(実施例3)

クロロスルホン酸量を8.89g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを2.06gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸は、ポリ

フェニレンサルファイドの芳香族単位に対して4当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80mm×80mm、厚み：83μm）は、膜形状を維持していた。

【0103】

この膜の特性評価の結果を表7、図6に示す。

【0104】

（実施例4）

クロロスルホン酸量を13.53g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを2.10gとした以外は、実施例1と同様にした（クロロスルホン酸量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して6当量）。取得したスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜は、膜形状を維持していた。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80mm×80mm、厚み：105μm）は、膜形状を維持していた。

【0105】

この膜の特性評価の結果を表7に示す。

【0106】

（実施例5）

クロロスルホン酸量を18.36g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを2.13gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して8当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80mm×80mm、厚み：124μm）は、膜形状を維持していた。

【0107】

この膜の特性評価の結果を表7に示す。

【0108】

（実施例6）

炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した。

【0109】

500mLのセパラブルフラスコに、ポリフェニレンサルファイドフィルム（

東レ株式会社製、商品名：トレリナ、膜厚：50 μm ）を1.0 g秤量し、滴下漏斗で三酸化硫黄溶液を1.5 g滴下した。ウォーターバスで60℃に加温し、三酸化硫黄を気化させて、ポリフェニレンサルファイドフィルムと接触させた。この状態で30分放置した後、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0110】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（50 mm×50 mm、厚み：70 μm ）を得た。

【0111】

この膜の特性評価の結果を表7、図7に示す。

【0112】

（比較例1）

非炭化水素系高分子化合物からなるスルホン酸基含有膜として、デュポン社製ナフィオン115を使用した。

【0113】

この膜の特性評価結果を表7に示す。

【0114】

（比較例2）

500 mLのセパラブルフラスコ中で、15 gの1,4-ポリフェニレンサルファイド（アルドリッヂ社製、数平均分子量：10,000）を300 mLのクロロスルホン酸に溶解させた。氷冷して、反応温度5℃で60分間攪拌した。ついで、反応液を20℃にして、発煙硫酸（15% SO₃）を100 mL滴下し、300分間攪拌して、1,4-ポリフェニレンサルファイドと発煙硫酸とを反応させた。この反応溶液を、2 kgの氷と600 mLの硫酸（30重量%）の混合物中に攪拌しながら添加した。沈殿物を煮沸したイオン交換水中で洗浄水が中性になるまで、イオン交換水を交換しながら洗浄（イオン交換水の交換10回、のべ洗浄時間80時間）し、沈殿物をろ過により回収した。80℃で3時間乾燥し

、スルホン化ポリフェニレンサルファイドを得た。

【0115】

得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイドの20重量%のN-メチル-2-ピロリドン溶液を調製し、ガラスシャレー上に流延させて、150℃で減圧乾燥して、スルホン化高分子膜（50mm×50mm、厚み：55μm）を得た。

【0116】

この膜の特性評価の結果を表7に示す。

【0117】

(比較例3)

900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン945g、クロロスルホン酸4.72gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。ポリフェニレンサルファイドフィルム（東レ株式会社製、商品名：トレリナ、膜厚：50μm）を2.21g秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬接触させ、室温で20時間放置した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量）。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0118】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（50mm×50mm、厚み：110μm）を得た。

【0119】

この膜の特性評価の結果を表7、図8に示す。

【0120】

(比較例4)

ポリフェニレンサルファイド（大日本インキ工業株式会社製、商品名：D I C - P P S F Z - 2 2 0 0 - A 5）100重量部に対し、可塑剤として、トリク

レジルフォスフェート（大八化学工業株式会社製、商品名：TCP）を2重量部添加し、280℃で加熱した二軸押出機で溶融混合し、所定の混合物のペレットを得た。これをスクリュー温度290℃、Tダイ温度320℃の押出機で溶融押し出し、厚み50μmのフィルムを得た。

【0121】

900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン945g、クロロスルホン酸4.72gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。前記の方法で得られたポリフェニレンサルファイドからなるフィルムを2.21g秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬接触させ、室温で20時間放置した（クロロスルホン酸は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量）。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

【0122】

洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（80mm×80mm、厚み：60μm）を得た。

【0123】

この膜の特性評価結果を表7、図9に示す。

【0124】

【表7】

表7のプロトン伝導度における実施例1～6と比較例1、3、4との比較から

、本発明のスルホン酸基含有結晶性高分子膜は、従来のプロトン伝導性膜と、同等以上のプロトン伝導性を有し、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池用膜のプロトン伝導性膜として有用であることが明らかとなった。

【0125】

さらに、表7のメタノール遮断係数における実施例1～6と比較例1, 3, 4との比較から、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、従来のプロトン伝導性高分子膜と、同等以上のメタノール遮断係数を有し、直接メタノール形燃料電池用のプロトン伝導性高分子膜として有用であることがわかった。

【0126】

直接メタノール形燃料電池用膜には高いプロトン伝導度と高いメタノール遮断性が要求されるため、得られたプロトン伝導度とメタノール遮断係数の積を求めることで、直接メタノール形燃料電池用膜として有用かどうか判断できる。表7のプロトン伝導度とメタノール遮断係数の積における実施例1～6と比較例1, 3, 4との比較から、本発明のプロトン伝導性高分子膜は公知の非炭化水素系プロトン伝導性高分子膜であるナフィオン115や炭化水素系プロトン伝導性高分子膜と比較して、プロトン伝導度とメタノール遮断性の積が高く、直接メタノール形燃料電池用膜として有用であることが示された。さらに、メタノール遮断係数は、使用するメタノール水溶液の濃度に依存して代わるが、表7のプロトン伝導度とメタノール遮断係数の積における実施例1と比較例1との比較から、いずれのメタノール水溶液の濃度においても、公知の非炭化水素系プロトン伝導性高分子膜であるナフィオン115と比較して、プロトン伝導度とメタノール遮断性の積が高く、直接メタノール形燃料電池用膜として有用であることが示された。

【0127】

以上のように、比較例1のナフィオン115や比較例3および4で得られるプロトン伝導性高分子膜は、直接メタノール形燃料電池用膜に要求される高いプロトン伝導度と高いメタノール遮断性において決して満足いく値ではない。これに對して、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積が従来のプロトン伝導性高分子膜よりも高く、直接メタノール形燃料電池用膜として有用である。

【0128】

さらに、図4～7のX線回折の測定結果から、実施例1～3および6で得られた本発明のプロトン伝導性高分子膜は、結晶性ピークを有し、結晶相が残存していることが明らかとなった。一方、図8および図9のX線回折の測定結果から、比較例3および4で得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜については、結晶性ピークが観察されず、結晶相が残存していないことが明らかとなった。

【0129】

表7の破断強度および破断伸びにおける実施例1、2と比較例3、4との比較から、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、従来のものと比較して、破断強度が強く、破断伸びも大きいことが明らかとなり、本発明の有効性が示された。

【0130】

さらに、比較例2においてはプロトン伝導性高分子膜の製造に90時間もの時間を要するが、実施例1の本発明のプロトン伝導性高分子膜は約24時間で製造可能であり、本発明は生産性の面からも非常に優れている。すなわち、本発明の製造方法は、より簡便な方法で、実用的なハンドリング性を有するプロトン伝導性高分子膜を得ることができる。

【0131】**【発明の効果】**

本発明によれば、プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積が特定値以上であるプロトン伝導性高分子膜、および、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜によって、高いプロトン伝導度と高いメタノール遮断性を発現することが可能となった。

【0132】

これらは、優れたプロトン伝導度、高いメタノール遮断性、優れた機械的特性などを有し、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質膜として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 メタノール遮断係数算出のフローチャート

【図2】 本発明の固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）の要部断面図である。

【図3】 本発明の直接メタノール形燃料電池の要部断面図である。

【図4】 実施例1のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

【図5】 実施例2のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

【図6】 実施例3のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

【図7】 実施例6のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

【図8】 比較例3のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

【図9】 比較例4のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

【符号の説明】

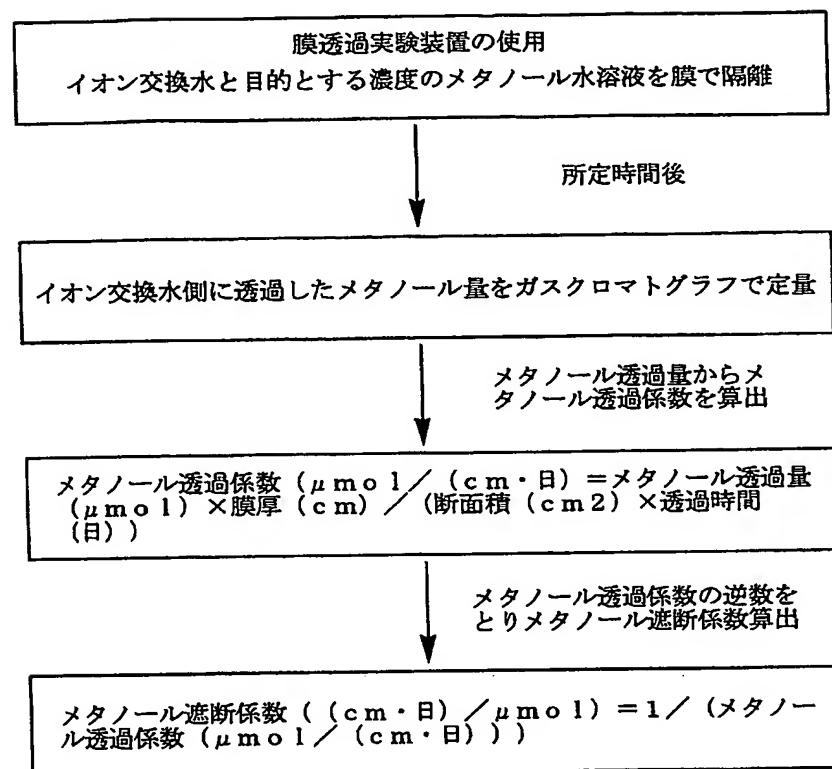
- 1 プロトン伝導性高分子膜
- 2 触媒担持ガス拡散電極
- 3 流路
- 4 セパレーター
- 5 ガスケット
- 6 触媒担持電極
- 7 燃料タンク
- 8 支持体
- 9 酸化剤流路

【書類名】

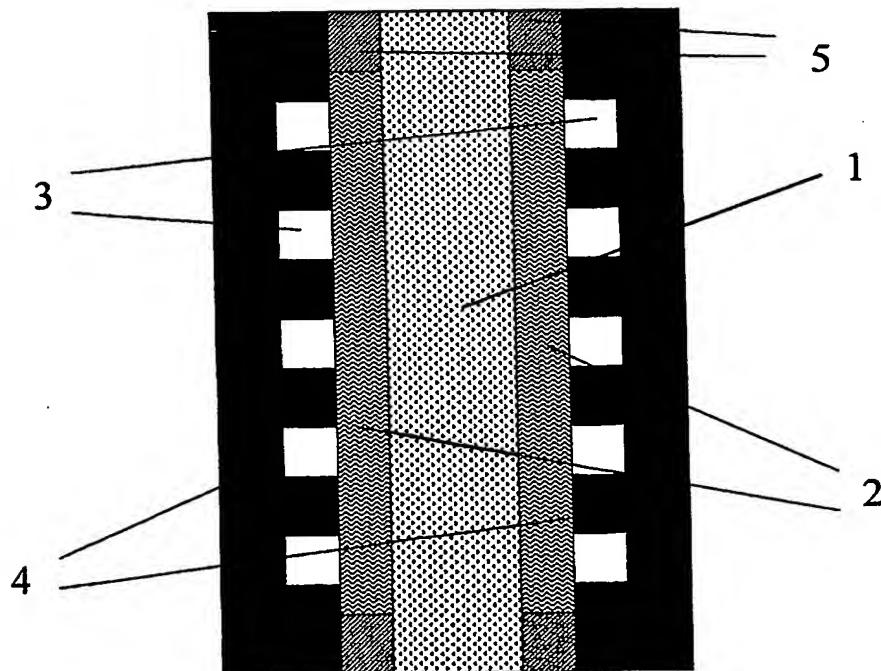
図面

【図1】

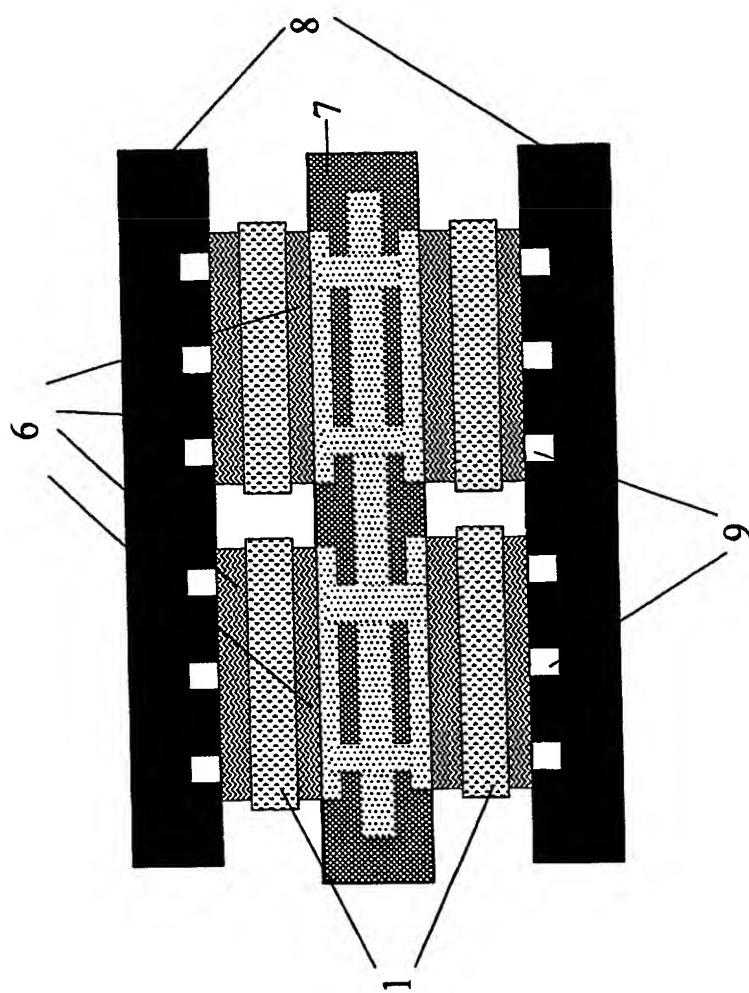
メタノール遮断係数の算出



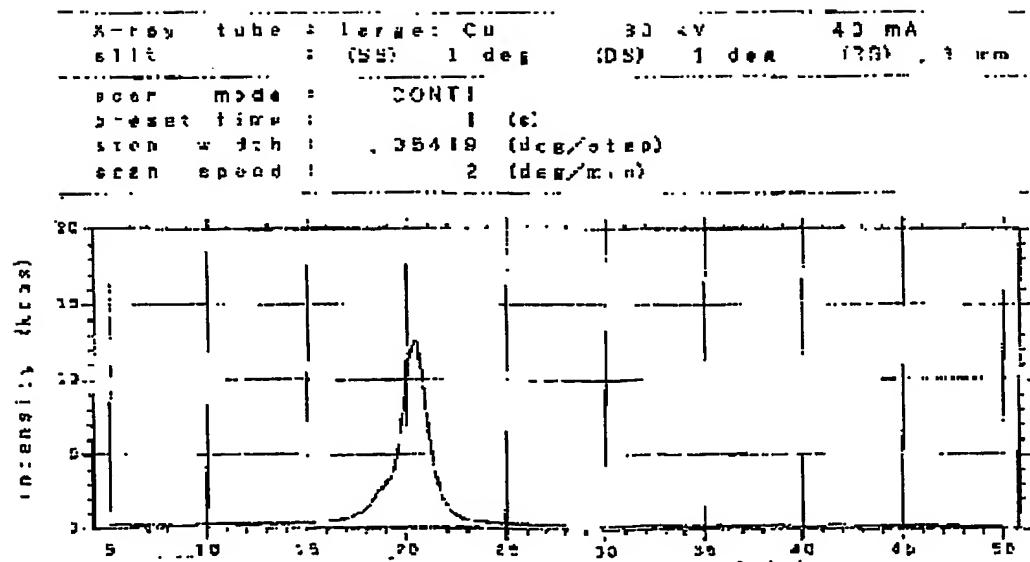
【図2】



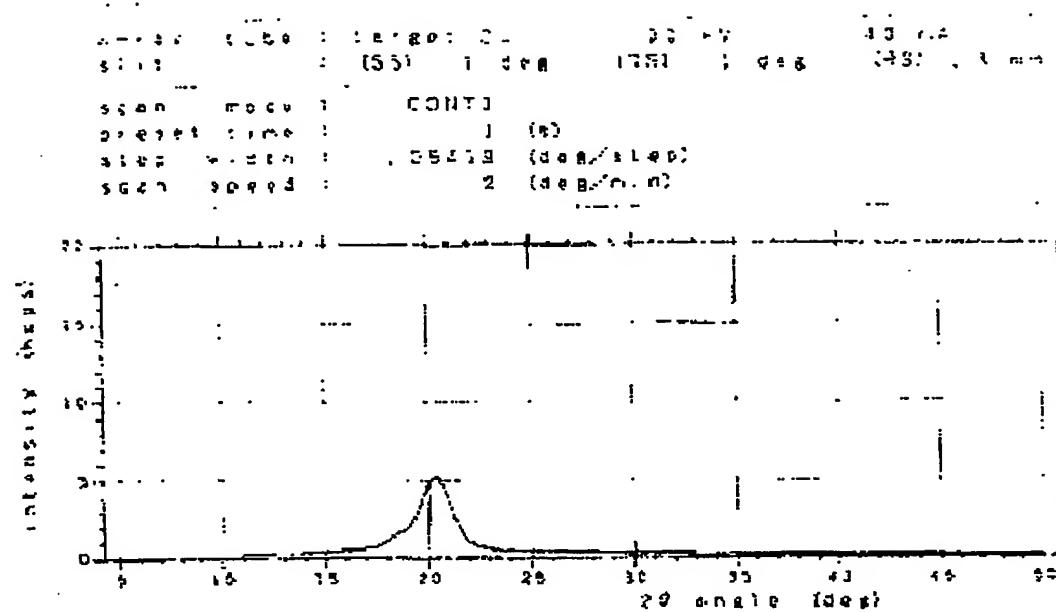
【図3】



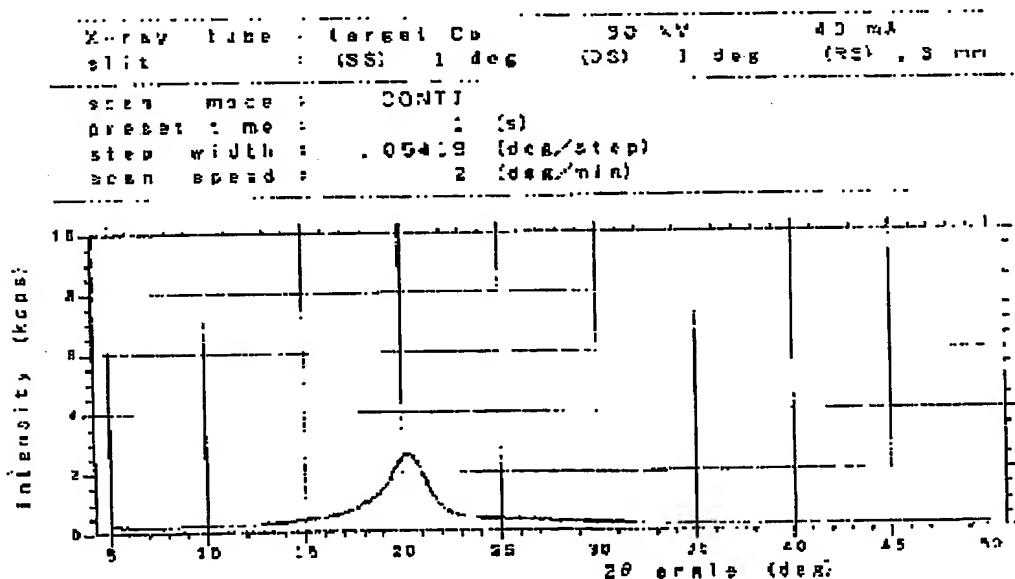
【図4】



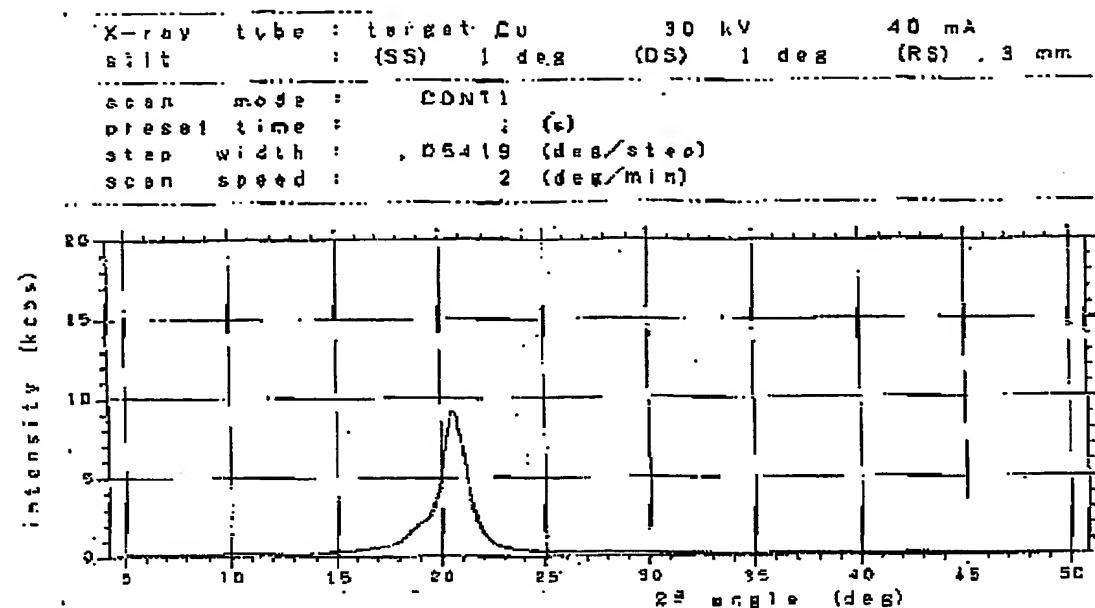
【図5】



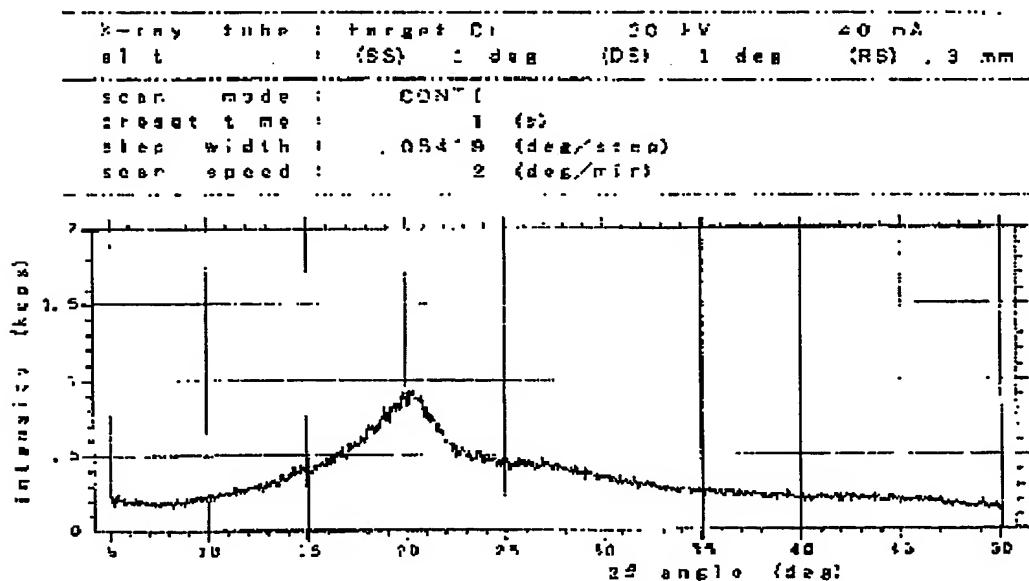
【図6】



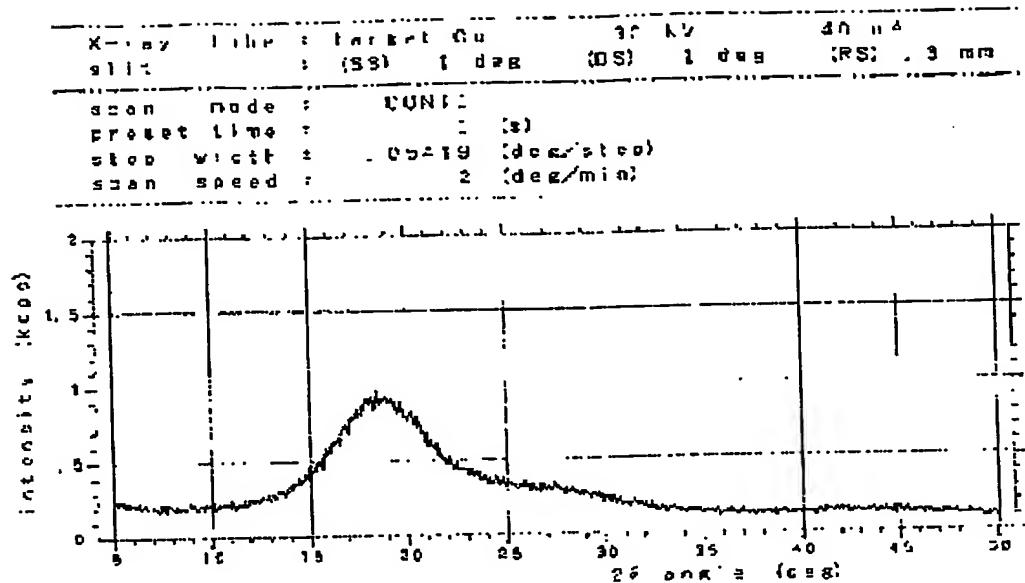
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 プロトン伝導性に加え、優れた機械的特性、高いメタノール遮断性を有し、固体高分子形燃料電池および直接アルコール形燃料電池の電解質として有用なスルホン酸基含有高分子膜を提供する。

【解決手段】 室温でのプロトン伝導度と室温での64wt%メタノール水溶液におけるメタノール遮断係数の積が 4.5×10^{-5} (S・日/ μ mol) 以上であるプロトン伝導性高分子膜を使用する。また、各メタノール水溶液濃度において、前記プロトン伝導度とメタノール遮断係数との積の値が一定の値以上のプロトン伝導性高分子膜とする。

【選択図】 図4

特願2003-103237

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.